

文章编号: 0253-2239(2010)06-1827-08

# 几种 2-取代-4,5-双( $\alpha$ -呋喃基)噁唑的结构与光谱性质

刘艳芝<sup>1</sup> 王晓峰<sup>1</sup> 董晓宁<sup>1</sup> 李会学<sup>1</sup> 袁焜<sup>1\*</sup> 朱元成<sup>1</sup> 李志锋<sup>1</sup> 张俊彦<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 天水师范学院生命科学与化学学院, 甘肃 天水 741001)  
(<sup>2</sup> 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

**摘要** 在密度泛函 DFT-B3LYP/6-31+G 水平上对 2-甲基-4,5-双( $\alpha$ -呋喃基)噁唑(化合物 A)、2-苯基-4,5-双( $\alpha$ -呋喃基)噁唑(化合物 B)、2- $\alpha$ -呋喃基-4,5-双( $\alpha$ -呋喃基)噁唑(化合物 C)和 2- $\alpha$ -呋喃乙烷基-4,5-双( $\alpha$ -呋喃基)噁唑(化合物 D)  $S_0$  基态进行构型优化,并用单取代组态相互作用方法(CIS)优化其  $S_1$  激发态结构。从理论上探讨了 A,B,C 和 D 四种化合物的前线分子轨道能量、吸收和发射光谱等性质与结构的关系,并与实验值进行了对比,发现理论计算数据能够与实验结果一致,特别是采用纯密度泛函 DFT-OLYP 方法计算发射光谱时,理论计算数据与实验结果相差比混合密度泛函 DFT-B3LYP 方法更小。计算结果表明,分子共轭体系越大,前线轨道间能隙越小,吸收光谱红移越显著。

**关键词** 光谱学;结构与光谱性质;含时密度泛函理论;2-取代-4,5-双( $\alpha$ -呋喃基)噁唑

**中图分类号** O641 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/AOS20103006.1827

## Structure and Spectrum Properties of the 2-Substituted-4,5-di( $\alpha$ -furyl)oxazole

Liu Yanzhi<sup>1</sup> Wang Xiaofeng<sup>1</sup> Dong Xiaoning<sup>1</sup> Li Huixue<sup>1</sup> Yuan Kun<sup>1</sup>  
Zhu Yuancheng<sup>1</sup> Li Zhifeng<sup>1</sup> Zhang Junyan<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> College of Life Science and Chemistry, Tianshui Normal University, Tianshui, Gansu 741001, China)  
(<sup>2</sup> Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China)

**Abstract** The ground states( $S_0$ )of the 2-methyl-4,5-di( $\alpha$ -furyl)oxazole (compound A), 2-phenyl-4,5-di( $\alpha$ -furyl)oxazole (compound B), 2- $\alpha$ -furyl-4,5-di( $\alpha$ -furyl)oxazole (compound C) and 2- $\alpha$ -furan ethenyl-4,5-di( $\alpha$ -furyl)oxazole (compound D) were optimized with density functional theory (DFT) at B3LYP/6-31+G level, respectively. Single-excitation configuration interaction (CIS) method was used to calculate and optimize the excited states( $S_1$ ) of the four compounds. The relation among the frontier molecular orbital energy, the absorption spectra, the emission spectra and the structure of the four compounds were discussed. The results show that the theoretically calculated spectrum data well agrees with the experimental value, and especially, the calculated maximum emission spectrum wavelength is more close to the experimental data when the pure density functional theory (DFT-OLYP) method is used. In addition, the frontier molecular orbital energy gap analysis indicates that the larger the conjugation system is the more distinct the red shift of absorption spectrum is.

**Key words** spectroscopy; structure and spectrum properties; time-dependent density functional theory; 2-substituted-4,5-di( $\alpha$ -furyl)oxazole

收稿日期: 2009-06-15; 收到修改稿日期: 2009-08-10

基金项目: 甘肃省教育厅研究生导师科研基金(07-08-12)和天水师范学院“青蓝”人才工程基金资助课题。

作者简介: 刘艳芝(1977—),女,硕士,讲师,主要从事功能有机分子与材料性能研究与分子模拟等方面的研究。

E-mail: lianzhi003@163.com

\* 通信联系人。E-mail: yuankun@mail.tsnc.edu.cn

## 1 引言

近年来,有机共轭分子由于在电子、非线性光学和发光领域具有广泛应用,引起了人们极大的研究兴趣,特别是很多含咪唑环、噻唑环或噻吩环等的天然或人工合成的有机共轭化合物都具有很好的生物活性和光电活性,且在医药、农药、香料和光电材料等方面有着广泛的用途。另外大多有大的共轭平面的芳香族化合物,都有较好的接受电子能力,同时在一定正向偏压下又可以有效地传递电子<sup>[1]</sup>,可以作为功能有机电子传输及发光分子材料。特别是若将咪唑环、噻唑环等基团统一到一个化合物中,可能会使其具有更强的生物活性和发光性能。李会学等<sup>[2~4]</sup>合成了3-(3'吡啶基)-6-芳基-1,2,4-三唑并[3,4-b]-1,3,4-噻二唑等系列化合物,并从实验和理论上研究了电子传输和发光性质。最近,孙继奎等<sup>[5]</sup>又成功合成了几种2-取代-4,5-双( $\alpha$ -咪唑基)噻唑,并通过紫外光谱和荧光光谱对其发光性能进行了研究。

自从 Tang 等<sup>[6]</sup>研究低驱动电压、高效率、高亮度的有机薄膜电致发光材料以来,对发光材料的实验和理论研究取得了很大进展<sup>[7~11]</sup>。功能有机电子传输及发光分子材料的性能与其基态和激发态性质密切相关。在分子基态和激发态核坐标变动不大的区间,即所谓的光谱构型区内,激发态的衰变主要为辐射衰变,即激发分子的辐射衰变常发生于分子吸光激发时所具构型无较大变化的区域内。一些具有刚性结构的芳香化合物如萘、蒽、苝等具有较强的荧光发射能力,就是和它们的激发态不易发生构象变化有关<sup>[12]</sup>。要使一种化合物的激发态主要通过辐射衰变形式回到基态,必须限制化合物分子构型的变化,使其能在激发态的寿命范围内,经辐射跃迁回到基态。对于如何限制化合物分子的构型,即如何增大分子发生构型变化的能垒,以阻止变化的发生,除可通过改变分子结构,如在分子中引入桥键,以阻止分子的旋转等外,通过外部环境的改变,来增大构象变化的能垒也是一种可以利用的方法<sup>[13,14]</sup>。本文通过量子化学计算的方法,从理论上对几种具有不同构型变化能垒的2-取代-4,5-双( $\alpha$ -咪唑基)噻唑化合物的基态、激发态性质及发光性能进行探讨,以期实验研究作出合理的理论解释,并为进一步设计合成高效功能有机发光材料提供理论依据。

## 2 计算方法

用 Gaussian 03 程序包<sup>[15]</sup>中的密度泛函方法,

在 B3LYP/6-31+G 水平下,对几种2-取代-4,5-双( $\alpha$ -咪唑基)噻唑分子进行基态  $S_0$  几何构型全优化,优化过程中不加任何对称性限制,得到势能面上的能量极小值。用 B3LYP/6-31+G 所得的数据计算电离势  $I_P$  和电子亲和势  $E_A$ ;并用含时密度泛函理论(TD-DFT)计算气相吸收光谱。用单组态相互作用方法 CIS/6-31+G 对最低激发态  $S_1$  的构型进行全优化,在此基础上进行 TD-DFT (B3LYP 和 OLYP)计算荧光发射光谱,即单线态的发光性质。

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 基态与激发态的几何构型

用 DFT/B3LYP 方法在 6-31+G 基组下分别对2-甲基-4,5-双( $\alpha$ -咪唑基)噻唑(化合物 A)、2-苯基-4,5-双( $\alpha$ -咪唑基)噻唑(化合物 B)、2- $\alpha$ -咪唑基-4,5-双( $\alpha$ -咪唑基)噻唑(化合物 C)和2- $\alpha$ -咪唑基-4,5-双( $\alpha$ -咪唑基)噻唑(化合物 D)进行基态构型优化。其中化合物 D 仅对较为稳定的顺式构型进行了优化。所得到的结构及其主要键参数如图 1 所示。表 1 列出了化合物 A, B, C 和 D 的 3 个最小振动频率和强度,从中可以看出,在其振动光谱中未出现虚频率,说明优化得到的构型合理。从图 1 中可以看出,4 种化合物均为具有  $C_s$  对称性的平面分子,各个二面角都为 0 或 180°。在 4 种化合物的共同结构单元 4,5-双( $\alpha$ -咪唑基)噻唑环上,所有的碳碳键键长均介于 C-C 单键(0.154 nm)和 C=C 双键(0.134 nm)之间,具有一定的双键性质,这说明两个咪唑环一起与噻唑环形成了共轭体系,这样电子云能够在共轭环中自由运动,有利于电子的传输,增强了化合物的电子传输能力,这也与其发光性质密切相关。另外,4,5-双( $\alpha$ -咪唑基)结构单元在化合物 A, B, C 和 D 中的键长几乎相等,噻唑环结构单元中的键长在化合物 A, B, C 和 D 中稍有不同。这说明在基态时,不同的取代基(甲基,苯基,咪唑基和咪唑乙烯基)不会显著影响到 4,5-双( $\alpha$ -咪唑基)结构单元的构型,而只是会轻微地影响到与这些取代基直接相连的噻唑环上原子间的距离和电子密度分布。单组态相互作用方法(CIS)对最低激发态  $S_1$  的构型进行优化后的构型及其键长参数也在图 1 中给出。与基态一样,4 种分子的激发态构型也均为具有  $C_s$  对称性的平面分子,键角和二面角都几乎没有变化。值得注意的是,与基态构型不同,激发态构型中 4,5-双( $\alpha$ -咪唑基)噻唑结构单元在化合物 A, B, C 和 D 中的键长参数差别相对较大,

也就是说,在最低激发态  $S_1$  态时,不同的取代基(甲基,苯基,呋喃基和呋喃乙烯基)会相对显著地影响到 4,5-双( $\alpha$ -呋喃基)结构单元的构型。图 2 给出了化合物 A,B,C 及 D 的基态与激发态 4,5-双( $\alpha$ -呋喃基)噁唑结构单元的主要构型参数对比情况,从图中可以看出,4 种化合物在激发前后成键原子间的距离存在较大的变化。在化合物 A,B 和 C 中,激发后的键长 R19-20 和 R10-11 较激发前显著增大,分别增大了大约 0.005 nm 和 0.003 nm,其他键长在激发态时均明显减小或基本保持不变。相应的噁唑环 4 和 5 位的两个呋喃环整体变小,这些变化主要是由电子跃迁的特征,特别是由最高已占分子轨道(HOMO)→最低未占分子轨道(LUMO)( $\pi \rightarrow$

$\pi^*$ )引起的。对于化合物 D 而言,除了  $R_{19-20}$  和  $R_{10-11}$  较激发前增大外, $R_{21-17}$  也有较大的增长,其他 4,5-双( $\alpha$ -呋喃基)噁唑结构单元中的键长变化趋势与化合物 A,B 和 C 中的一致。在化合物 B,C 和 D 中,噁唑环上 2 位的取代基均为共轭环状结构,这些取代基均可以与 4,5-双( $\alpha$ -呋喃基)噁唑环形成更大的共轭分子体系,与  $S_0$  态相比,在  $S_1$  态结构中,噁唑环 2 位上的环状取代基(呋喃环,苯环和  $\alpha$ -呋喃乙烯基)的结构也整体变小。另外,从图 1 中还可以看出,不管是  $S_0$  态还是  $S_1$  态,连接取代基与噁唑环(2 位 C17)的共价键长随共轭体系的增大而减小,在 4 种化合物中该键长的大小顺序为:  $A > B > C > D$ 。

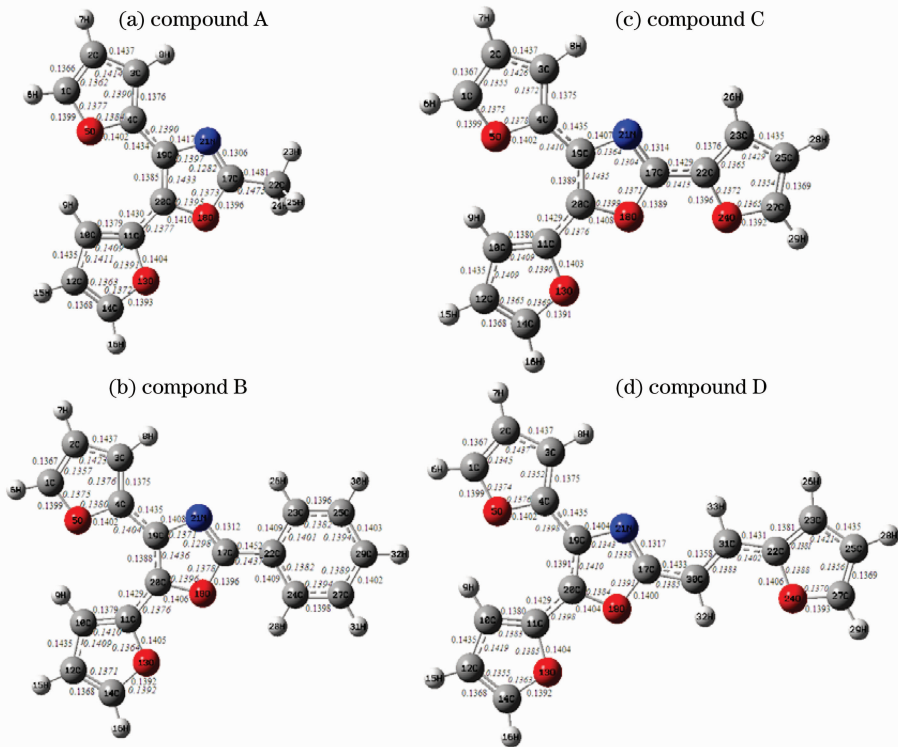


图 1 DFT-B3LYP/6-31+G 与 CIS/6-31+G 水平优化下化合物 A,B,C 及 D 的基态和激发态(用斜体表示)几何构型及键长参数(单位: nm)

Fig.1 Ground state and excited state (in italics) structures of the four compounds A, B, C and D (unit: nm) and their bond-length parameters

表 1 DFT-B3LYP/6-31+G 水平上化合物 A,B,C 和 D 的振动频率分析

Table 1 Vibrational-frequency analysis of compounds A, B, C and D at DFT-B3LYP/6-31+G level

Compound	Frequency / $\text{cm}^{-1}$				Intensity / ( $\text{km/mol}$ )	
A	44.53	63.79	90.91	0.0330	0.841	1.774
B	40.19	43.97	55.45	0.0003	0.002	2.42
C	40.07	46.64	60.32	0.0270	0.823	0.289
D	37.36	41.37	41.55	1.9970	0.114	0.697

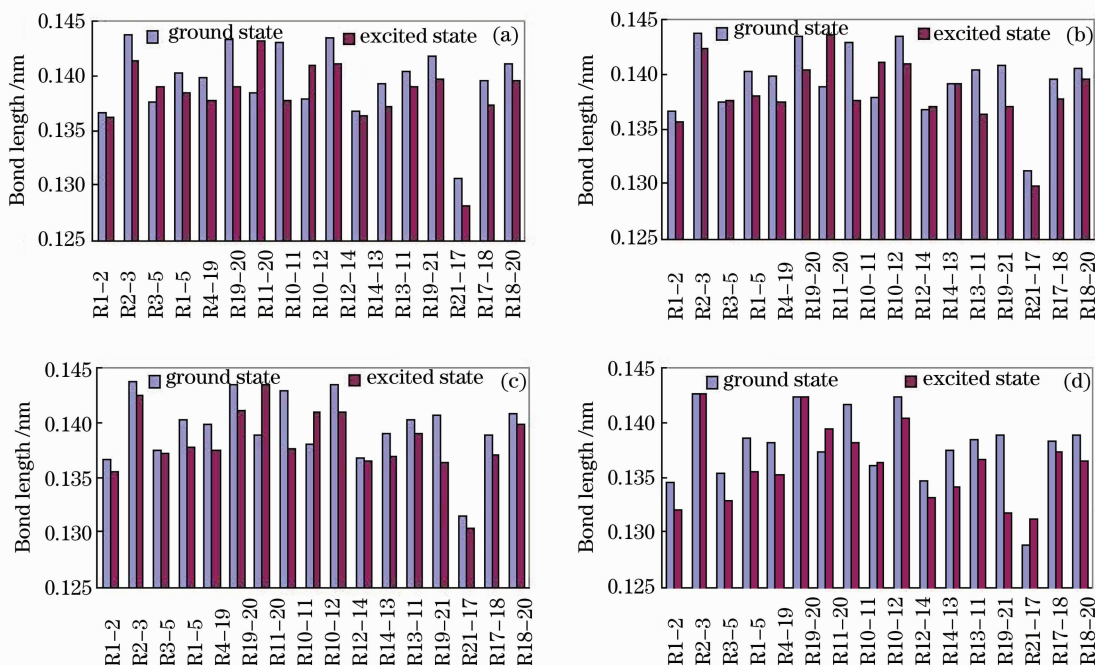


图 2 化合物 A, B, C 及 D 的基态与激发态的主要构型参数对比。(a) 化合物 A; (b) 化合物 B; (c) 化合物 C; (d) 化合物 D  
Fig. 2 Comparison of the ground state and excited state configurations' parameters for the four compounds A, B, C and D.

D. (a) compound A; (b) compound B; (c) compound C; (d) compound D

### 3.2 基态前线分子轨道分析

光电活性有机化合物的发光波长和发光效率取决于电子跃迁和能量转移机理, 化合物的前线分子轨道与电子传输性能关系密切。HOMO 和 LUMO 之间的能量差(能隙)也是反映物质导电性质和发光性质的一个重要参数<sup>[16]</sup>。表 2 为用 B3LYP/6-31+G 优化得到的各个化合物的前线轨道能以及 HOMO-LUMO 能隙值。通常, 能隙主要取决于分子的有效共轭长度, 共轭长度越长, 能隙就越窄。从表中可以看出, 分别以甲基, 苯基, 咪唑基和咪唑乙烯基与 4,5-双( $\alpha$ -咪唑基)咪唑母体 2 位上的 C17 连接后,

形成的化合物 A, B, C 和 D 四个衍生物中, 有效共轭长度依次增大, 使得分子体系 LUMO 能级依次降低, 与其他 3 个化合物相比, 咪唑环 2 位连有咪唑乙烯基的化合物 D 具有最大有效共轭长度, 电子的离域效应也最强, 因而其 HOMO 轨道能量更接近 LUMO 轨道能量, 使得能隙最小<sup>[17]</sup>。随着化合物 A~D 共轭体系的增大, 其 LUMO 能量依次减小, 预示着化合物的电子亲和势增大(更负), 导电能力增强, 吸收波长将发生红移。化合物 D 的能隙值最小, 预示着其吸收光谱波长也最大。

表 2 前线分子轨道能及能隙

Table 2 Frontier molecular orbital energy and the energy gap

Orbital energy (a. u.)	Compound			
	A	B	C	D
LUMO+3	0.010	0.001	0.004	0.003
LUMO+2	0.004	-0.018	0.002	-0.001
LUMO+1	-0.012	-0.048	-0.049	-0.056
LUMO	-0.062	-0.071	-0.072	-0.081
HOMO	-0.204	-0.203	-0.202	-0.197
HOMO-1	-0.255	-0.251	-0.247	-0.234
HOMO-2	-0.289	-0.266	-0.263	-0.256
HOMO-3	-0.294	-0.267	-0.291	-0.289
Energy gap /eV	3.86	3.59	3.54	3.15

图 3 给出了由 B3LYP/6-31+G 计算所得的各个分子前线轨道电子云的示意图。从图可以看出, 化合物 A, B, C 和 D 的 HOMO 的电子云分布具有离域的特征, 但是对化合物 B 而言, 苯环上的电子几率密度相对较小。在 LUMO 中, 化合物 A 和 C 的 LUMO 电子云分布较均匀, 且遍及整个分子。

而化合物 B 和 D 的 LUMO 电子云分布并不均匀, 主要分布在噻唑环及其 2 位的取代基(苯基和呋喃乙烯基)上, 而噻唑环 5 位(C19)的取代基呋喃环上几乎没有分布。总的来看, 这 4 种化合物从基态到激发态的转变, 均具有较弱的分子内电荷转移(CT)的特点。

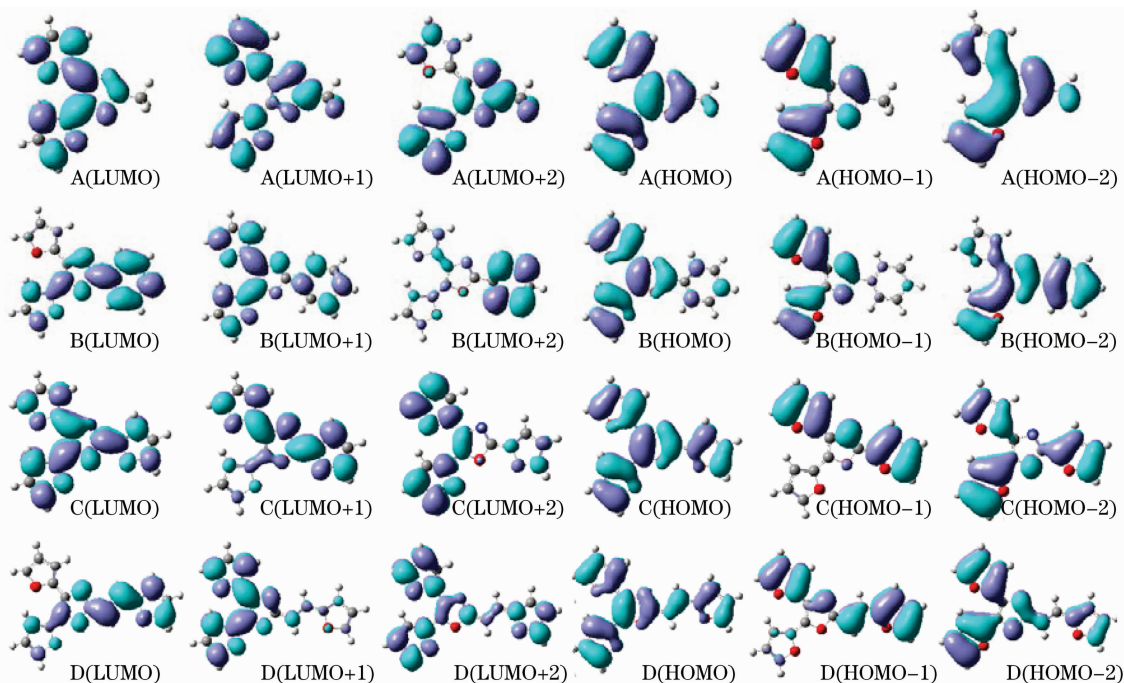


图 3 化合物 A, B, C 和 D 的分子前线轨道图

Fig. 3 Plot of the frontier molecular orbital of the compounds A, B, C and D

为了进一步考察各个分子前线轨道的组成, 用参与组合的各个原子轨道系数的平方和的百分比来表示该原子对前线轨道 HOMO 或 LUMO 的贡献。

4 种分子的前线轨道 HOMO 和 LUMO 中各原子对轨道的贡献分别如图 4(a)~(d) 所示。从图 4(a) 可以看出, 对化合物 A HOMO 贡献最大的原子为

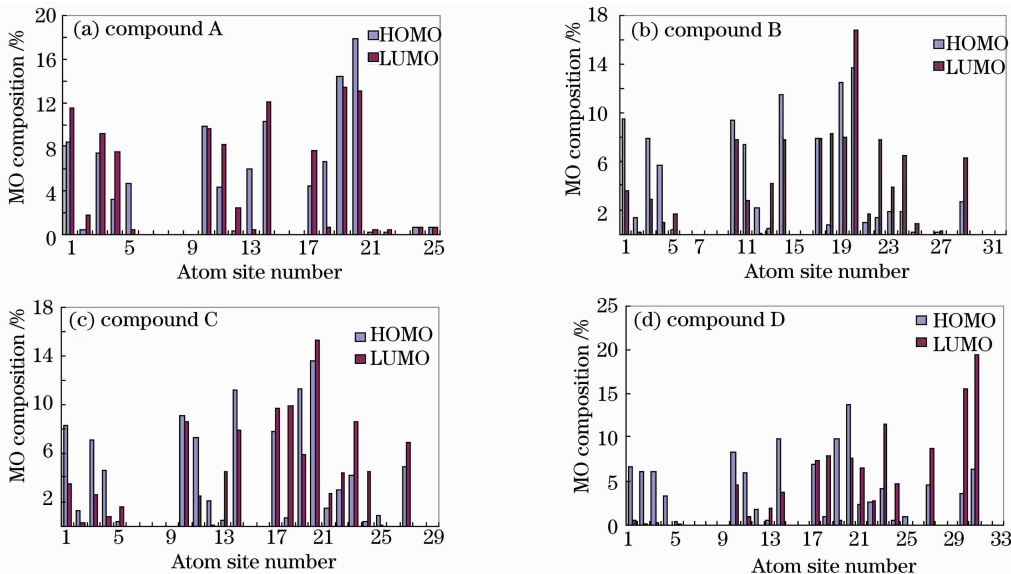


图 4 化合物 A, B, C 和 D 的前线分子轨道组成

Fig. 4 Composition of the frontier molecular orbital (MO) of the compounds A, B, C and D

噁唑环中的 C20 原子,其次为 C19 原子,前者的贡献为 17.87%,后者的贡献为 14.37%,另外噁唑环 4 位上呋喃环上的 C10 和 C14 两个原子也分别有大约 10% 的贡献,而 C2, C12 和 N21 3 个原子几乎没有贡献。在 LUMO 组成成分中,贡献最大的为噁唑环中的 C19 原子,达到了 13.48%,其次是 C20 原子的 13.09%,另外, C1, C3, C4, C10, C11, C14 和 C17 等 7 个原子的贡献也占相当大的比例(分别为总组成的 11.45%, 9.2%, 7.54%, 9.6%, 8.27%, 12.17%, 7.63%),而 C2, O13, O18 和 N21 等 4 个原子对 LUMO 的组成贡献非常微弱。图 4 同时表明,对化合物 B, C 和 D 来说,它们的前线轨道组成,特别是 4,5-双( $\alpha$ -呋喃基)噁唑环结构单元上的原子对 LUMO 和 HOMO 的贡献基本相近。需要注意的是,随着分子共轭体系的增大,噁唑环 2 位上引入的取代基上的原子对 LUMO 和 HOMO 的组成贡献变得尤为重要,例如在化合物 A 中,噁唑环 2 位上的甲基对前线轨道几乎没有贡献,而在化合物 B 和 C 的前线轨道组成中,苯基和呋喃基中的 C29 和 C27 都有显著的贡献,特别是在化合物 D 的前线分子轨道组成中, $\alpha$ -呋喃乙烯基中的 C30 和 C31 两个原子对 LUMO 的组成有最大的贡献,且对 HOMO 的贡献也不容忽视。可见,不同基团,特别是不同共轭基团的引入,是调控化合物导电性质和发光性质的一个重要途径。

### 3.3 电离势和电子亲和势

电离势可看作是分子失去电子后的能量变化,电子亲和势可看作是在分子上得到电子的能量变化。通过考察分子的电离势和电子亲和势可获得分子得失电子行为的相关信息<sup>[18]</sup>。表 3 给出在 B3LYP/6-31+G 水平优化的分子和离子几何构型的基础上计算得到的各种电离势( $I_p$ )和电子亲和势( $E_v$ )。表 3 中的各个参量为,垂直电离势( $I_{pv}$ ),即中性分子几何构型下阳离子和分子的能量差;绝热电离势( $I_{pa}$ ),即对中性分子和阳离子几何结构分别进行优化后分子和阳离子的能量差;垂直电子亲和势( $E_{av}$ ),即中性分子几何构型下阴离子和分子的能量差;绝热电子亲和势( $E_{aa}$ ),即分子和阴离子几何结构分别进行优化后得到的能量差。从表 3 中可见,化合物 A 的两种电离势  $I_p$  均要明显大于其他 3 种化合物,且化合物 D 的电离势  $I_p$  显著小于其他 3 个化合物,而化合物 B 和 C 的电离势  $I_p$  比较接近,从化合物 A~D,它们的电离势  $I_p$  依次减小,说明分子电离时需要的能量依次降低,失去一个电子的

势垒减小,共轭体系越大,第一电离势  $I_p$  就越小,这显然与噁唑环 2 位上各取代基的结构有关,化合物 A 中的甲基位非共轭基团,对分子体系得共轭性没有贡献,化合物 D 中的呋喃乙烯基为 4 个取代基中的最大共轭基团,可与母体形成最大有效共轭体系,而化合物 B 和化合物 C 中的苯基和呋喃基本身的共轭程度相当,对整个分子共轭性的贡献也相当。就电子亲和势  $E_v$  而言,从化合物 A~D,它们的电子亲和势  $E_v$  依次增大(更负),说明接受电子的过程中放出的能量依次增大,即接受电子的势垒依次减小。这同样与分子共轭体系的大小相关,共轭体系越大,分散电荷的能力就越强,分子接受容纳电子的能力就越容易,电子亲和势  $E_v$  就更负。综合以上两方面的因素可以推断,具有最大共轭体系的化合物 D 分子的跃迁能最小,得失电子都比较容易,是 4 种化合物中最好的电子传输材料和光活性材料。另外,在电致发光器件中,材料的电离势大,阻挡空穴的能力就强<sup>[7]</sup>,这里化合物 A 可以作为较好的空穴阻挡材料。

表 3 化合物 A, B, C 和 D 的电离势( $I_p$ )和电子亲和势( $E_A$ )

Table 3 Ionization potential ( $I_p$ ) and electron affinity ( $E_A$ ) of compounds A, B, C and D

Compound	$I_{pv}/\text{eV}$	$I_{pa}/\text{eV}$	$E_{av}/\text{eV}$	$E_{aa}/\text{eV}$
A	7.15	7.01	-0.17	-0.31
B	6.94	6.82	-0.58	-0.69
C	6.90	6.79	-0.55	-0.67
D	6.67	6.55	-0.85	-0.98

### 3.4 吸收与发射光谱

在基态分子构型的优化基础上,用 TD-DFT 计算了 4 个分子的吸收光谱。表 4 列出了计算得到的 4 种化合物的吸收光谱数据,从表 4 中可以看出,计算所得到的化合物最大吸收波长和实验值的绝对偏差最大不超过 60.1 nm,最小仅为 18.8 nm(化合物 B),说明 TD-DFT/B3LYP/6-31+G 方法可以得到较为可靠的计算结果。随着甲基、苯基、呋喃基和呋喃乙烯基的引入,从化合物 A, B, C 到化合物 D,整个分子体系的共轭程度依次增大,电子在前线轨道间的跃迁所需要的能量减小,因而计算所得的最大吸收波长依次红移,这和对能隙讨论结果一致。但化合物 C 的最大吸收波长  $\lambda_{\text{max}}$  仅比化合物 B 大 2.2 nm,这说明这两种化合物在光谱性质上是相似的,这也说明呋喃基和苯基对化合物吸收光谱的影响相差不大。表 4 还表明,化合物 A, B, C 和 D 的最大吸收均主要是 HOMO→LUMO 的跃迁,其跃迁成分分别为 62.6%,

62.1%, 61.9% 和 62.5%。此外, 化合物 B 和 C 的最大吸收中还分别包括 18.6% 和 16.9% HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 的电子跃迁成分; 而化合物 D 的最大吸收

中还包括 HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO(13.3%) 和 HOMO $\rightarrow$ LUMO+1(12.7%) 两类电子跃迁。

表 4 TD-DFT/B3LYP/6-31+G 水平上计算得到的化合物 A, B, C 和 D 的吸收光谱数据

Table 4 Absorption spectrum data of compounds A, B, C and D calculated at TD-DFT/B3LYP/6-31+G level

Compound	Transition feature ( $S_0 \rightarrow S_1$ )		Transition energy		Oscillator strength $f$	Experimental value of $\lambda_{\max}/\text{nm}^{[4]}$
			$E_a/\text{eV}$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$		
A	HOMO $\rightarrow$ LUMO	62.6%	3.71	334.2	0.5428	315
B	HOMO $\rightarrow$ LUMO	62.1%	3.38	366.8	0.4298	325
	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	18.6%				
C	HOMO $\rightarrow$ LUMO	61.9%	3.34	370.8	0.4510	328
	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	16.9%				
D	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	13.3%	2.96	418.4	0.6628	357
	HOMO $\rightarrow$ LUMO	62.5%				
	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	12.7%				

由于荧光发射机制的复杂性使 TD-DFT 处理结果通常与实验值得偏差较大, 泛函的选择对激发能的计算结果的影响十分敏感, 用纯密度泛函和混合密度泛函分别计算化合物的发射光谱数据非常必要<sup>[19]</sup>。因此在 CIS/6-31+G 优化所得激发态结构的基础上, 分别用纯密度泛函 DFT-OLYP 和混合密度泛函 DFT-B3LYP/31+G 计算了 4 种物质的发射光谱, 并与实验数据对比, 结果如表 5 所示。从表 5 可以看出, 随着甲基、苯基、呋喃基和呋喃乙烯基引入到 4,5-双( $\alpha$ -呋喃基)噻唑环 2 位上, 从化合物 A, C, B 到化合物 D, 2 种泛函方法计算得到的最大发射波长依次红移, 这与实验所得的最大发射波长的变化规律一致。荧光发射过程是电子从第一单重激发态  $S_1$  上的一个能态跃迁到基态  $S_0$  上的一个能态, 在这种跃迁过程中, 对应着电子从 LUMO 到 HOMO 的转移, LUMO-HOMO 能隙越小, 跃迁越易发生, 发射振子强度越大, 但大小取决于能隙值的荧光发射能越小。而在 4 个化合物中, 化合物 D 正是由于具有呋喃乙烯

基而具有最大的共轭程度, 其 LUMO-HOMO 能隙也最小。因此, 其荧光发射能  $\Delta E_{\text{emit}}$  最小, 而振子强度  $f$  最大, 即发射强度最大。另外, 从表还可以看出, 用 DFT-B3LYP/6-31+G 方法所得的数据中, 除了共轭体系最小的化合物 A 的最大发射波长  $\lambda_{\max}$  与实验值接近外, 其他 3 种较大共轭体系的最大发射波长  $\lambda_{\max}$  与实验值偏离较大, 最大绝对偏离达 45 nm(化合物 B), 这除了计算没有考虑溶剂的影响之外, 还与所选择的混合密度泛函 DFT-B3LYP 的计算方法不够合理有关, 而采用纯密度泛函 DFT-OLYP 方法计算时, 4 种化合物的最大发射波长  $\lambda_{\max}$  在总体上更接近实验值, 最大绝对偏离仅为 19.2 nm(化合物 D), 而最小偏差也只有 3.4 nm(化合物 B)。吴国等<sup>[19]</sup>认为荧光发射光谱的计算值受交换-相关(XC)泛函中 Hartree-Fock(HF)交换能比例的影响十分敏感。无 HF 交换成分的纯泛函 OLYP 适用于激发态无 CT 或 CT 程度较小的化合物, 本文的计算结果也进一步证实了这一结论。

表 5 OLYP 和 B3LYP 方法计算的化合物 A, B, C 和 D 的发射光谱波长和荧光发射能

Table 5 Emission wavelength and emitting energy of compounds A, B, C and D calculated by OLYP and B3LYP methods

Compound	DFT-OLYP/6-31+G			DFT-B3LYP/6-31+G			Experimental value of the emission wavelength $\lambda_{\max}/\text{nm}^{[4]}$
	Emission wavelength	Emitting energy	Oscillator strength	Emission wavelength	Emitting energy	Oscillator strength	
	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\Delta E_{\text{emit}}/\text{eV}$	$f$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\Delta E_{\text{emit}}/\text{eV}$	$f$	
A	375.2	3.30	0.5285	360.3	3.44	0.5746	360
B	428.6	2.89	0.3226	387.0	3.20	0.5030	432
C	422.5	2.93	0.3571	386.8	3.20	0.5450	427
D	496.2	2.49	0.5322	441.7	2.80	0.8763	477

## 4 结 论

对 DFT/B3LYP 方法在 6-31+G 基组下分别

求得的 2-甲基-4,5-双( $\alpha$ -呋喃基)噻唑(化合物 A)、2-苯基-4,5-双( $\alpha$ -呋喃基)噻唑(化合物 B)、

2- $\alpha$ -呋喃基-4,5-双( $\alpha$ -呋喃基)噁唑(化合物 C)和 2- $\alpha$ -呋喃乙炔基-4,5-双( $\alpha$ -呋喃基)噁唑(化合物 D)稳定构型,从理论上探讨了 A,B,C 和 D 分子轨道能量与电子吸收、发射光谱等性质的规律,并与实验值进行了对比,发现理论计算数据能够与实验结果吻合,特别是采用采用纯密度泛函 DFT-OLYP 方法计算发射光谱时,理论计算数据与实验结果相差很小,这也与文献中提出的纯泛函 OLYP 适用于激发态无 CT 或 CT 程度较小的化合物的结论一致。根据化合物的电离势、电子亲和势的数值推测 D 是这 4 种化合物中最可选的电子传输材料。通过对各分子中前线轨道能量和吸收光谱的计算,揭示了甲基、苯基、呋喃基和  $\alpha$ -呋喃乙炔基等 4 个不同取代基对材料光电活性的影响,即在 4,5-双( $\alpha$ -呋喃基)噁唑母体中的 2 位依次引入以上 4 个取代基后,使整个分子中的有效共轭长度依次增大,前线轨道能隙减小,吸收光谱波长也依次红移。

### 参 考 文 献

- Huang Chunhui, Li Fuyou, Huang Yanyi. Ultrathin Films for Optics and Electronics[M]. Beijing: Peking University Press, 2001. 238  
黄春晖, 李富有, 黄岩仪. 光电功能超薄膜[M]. 北京: 北京大学出版社, 2001. 238
- T. Xiao, H. X. Li, C. X. Tan *et al.*. Preparation and electrochemical properties of 3-pyridinyl-6-aryl-1, 2, 4-triazolo [3, 4-b][1, 3, 4]thiadiazoles[J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2005, **16**(3): 335~337
- Li Huixue, Tang Hui'an, Yang Sheng *et al.*. Properties at the ground state and excited state of 3-(3'-pyridyl)-6-aryl-1, 2, 4-triazolo [3, 4-b]-1, 3, 4-thiadiazole derivatives[J]. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2007, **23**(11): 1781~1786  
李会学, 唐慧安, 杨声等. 3-(3'-吡啶基)-6-芳基-1,2,4-三唑并[3,4-b]-1,3,4-噁二唑衍生物基态和激发态性质[J]. 物理化学学报, 2007, **23**(11): 1781~1786
- Li Huixue, Xu Hengxia, Li Zhifeng *et al.*. Crystal structure and photoelectric properties of 3-phenyl-6-(4-methylphenyl)-1, 2, 4-triazolo [4, 3-b]-1, 2,-triazine[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(1): 236~243  
李会学, 胥亨霞, 李志锋等. 3-苯基-6-(4-甲基苯基)-1,2,4-三唑[4,3-b]-1,2,4-三嗪晶体结构及其光电性能[J]. 光学学报, 2009, **29**(1): 236~243
- Sun Jikui, Zhang Feng, Li Yazhuo *et al.*. Synthesis of 2-substituted-4,5-di( $\alpha$ -furyl)oxazole and their luminescent property [J]. *Chin. J. Org. Chem.*, 2008, **28**(9): 1611~1615  
孙继奎, 张峰, 李亚卓等. 2-取代-4,5-双( $\alpha$ -呋喃基)噁唑的合成及发光性能的研究[J]. 有机化学, 2008, **28**(9): 1611~1615
- C. W. Tang, S. A. van Slyke. Organic electroluminescent diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**: 913~915
- J. Emil, C. J. Prakash, A. Hans. Density functional study of triazole and thiazazole systems as electron transporting materials [J]. *Chem. Phys.*, 2006, **330**: 166~171
- J. Emil, C. J. Prakash, A. Hans. Chain length dependence of singlet and triplet excited states of oligofluorenes; a density functional study[J]. *Chem. Phys.*, 2007, **336**(2-3): 91~98
- B. Michel, W. Salem, L. Mario *et al.*. Emission energies and photophysical properties of ladder oligo(p-aniline)[J]. *J. Mol. Struct.: Theochem.*, 2006, **760**(1-3): 147~152
- Niu Jiangang, Zhao Wuzhou, Gao Wei *et al.*. Calculations on optical properties of cubic TiBN[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(8): 398~402  
牛建钢, 赵五洲, 高巍等. 立方型 Ti-B-N 的光学性质的计算[J]. 光学学报, 2008, **28**(8): 398~402
- Zhang Jun, Han Shengyuan, Lu Guiwu *et al.*. Calculation for electronic structure and optical properties of LiNbO<sub>3</sub> crystals[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(9): 1227~1231  
张军, 韩胜元, 卢贵武等. 铌酸锂晶体电子结构和光学性质计算[J]. 中国激光, 2007, **34**(9): 1227~1231
- N. J. Turro. Geometric and topological thinking in organic chemistry [J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, **25**: 882~901
- R. Lapouyade, W. Czeschka, W. Majenz *et al.*. Photophysics of donor-acceptor substituted stilbenes. A time-resolved fluorescence study using selectively bridged dimethylamino cyano model compounds[J]. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 9643~9650
- P. F. Wang, S. K. Wu. Spectroscopy and photophysics of bridged enone derivatives: effect of molecular structure and solvent [J]. *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1995, **86**: 109~113
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*. Gaussian 03, Revision E.01. Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 2004
- P. L. A. Popelier. Characterization of a dihydrogen bond on the basis of the electron density [J]. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**(10): 1873~1878
- Jiang Yueshun, Li Tiejun. Optical Chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 1~7  
姜月顺, 李铁津. 光化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 1~7
- A. Curioni, W. Andreoni. Computer simulations for organic light-emitting diodes [J]. *IBM J. Res. & Dev.*, 2001, **45**: 101~113
- Wang Yilei, Wu Guoshi. Proper choice of XC functionals and calculations of fluorescence-emitting energies for coumarin derivatives [J]. *Acta Phys.-Chim. Sinica*, 2007, **23**(12): 1831~1838  
王溢磊, 吴国是. 香豆素衍生物的荧光发射能计算及 XC 泛函的合理选择[J]. 物理化学学报, 2007, **23**(12): 1831~1838